



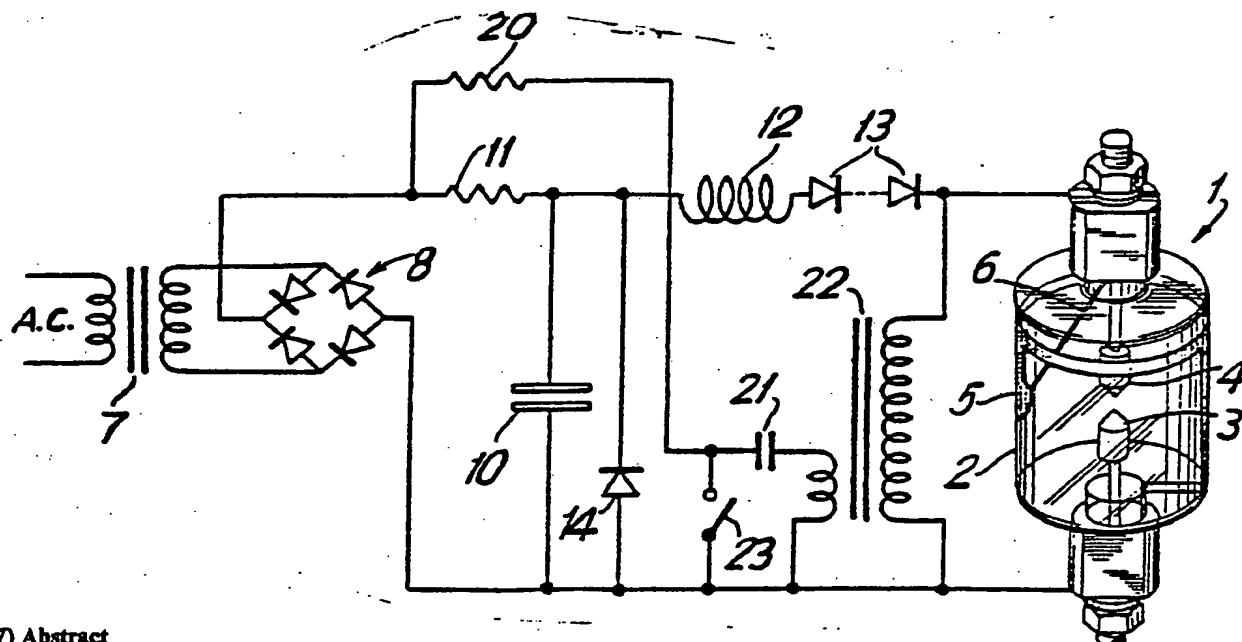
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ³ : G01J 3/42; H05B 41/30	A1	(11) International Publication Number: WO 82/03913 (43) International Publication Date: 11 November 1982 (11.11.82)
--	----	---

(21) International Application Number: PCT/US81/00678 (22) International Filing Date: 1 May 1981 (01.05.81) (71) Applicant (for all designated States except US): KOLL-MORGEN TECHNOLOGIES CORPORATION [US/US]; Suite 300, 2001 Bryan Tower, Dallas, TX 76201 (US). (72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant (for US only): van AKEN, Harold [US/US]; Box 77, Calicoon Center, NY 12724 (US). (74) Agent: EWERT, Alfred, P.; Morgan, Finnegan, Pine, Foley & Lee, 345 Park Avenue, New York, NY 10154 (US).	(81) Designated States: AT (European patent), AU, CH (European patent), DE (European patent), FR (European patent), GB (European patent), JP, LU (European patent), NL (European patent), SE (European patent), US. Published With international search report.
--	---

This is the international publication of JP58-500726.

(54) Title: PULSE LIGHT STABILIZATION FOR COLOR SPECTROPHOTOMETRIC INSTRUMENTATION



(57) Abstract

A color spectrophotometric system using a xenon flashtube (1) wherein the flashtube (1) is operated under conditions causing electrodes (3, 4) to regenerate rather than deteriorate while in use and wherein the light measurements at various wavelengths are corrected in accordance with two reference measurements to normalize for both intensity variations and spectral shifts of light from the flashtube (1). A capacitor (10) discharges through the flashtube (1) by way of an inductance (12) which reduces the peak and lengthens the duration of the discharge current.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑪ 公表特許公報 (A)

⑫ 特許出願公表

昭58—500726

⑬ Int. Cl.³
 G 01 J 3/10

識別記号

厅内整理番号
 7172—2G

⑭ 公表 昭和58年(1983)5月6日

部門(区分) 6(1)

審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 分光分析装置のためのパルス発光安定化システム

- ⑯ 特 願 昭56—503252
 ⑰ 出 願 昭56(1981)5月1日
 ⑯ 翻訳文提出日 昭57(1982)12月28日
 ⑯ 国際出願 PCT/US81/00678
 ⑯ 国際公開番号 WO 82/03913
 ⑯ 国際公開日 昭57(1982)11月11日
 ⑯ 発明者 バン・アーカン・ハロルド
 アメリカ合衆国12724ニューヨーク州キ

⑪ 出願人 ヤリクーン・センター・ボックス77
 コルモーゲン・テクノロジーズ・コーポ
 レイション
 アメリカ合衆国76201テキサス州ダラス2
 001ブライアン・タワー・ストート300
 ⑫ 代理 人 弁理士 新実健郎
 外1名
 ⑫ 指定国 A T(広域特許), A U, C H(広域特許),
 D E(広域特許), F R(広域特許), G B
 (広域特許), J P, L U(広域特許), N L
 (広域特許), S E(広域特許), U S

International Publication No.

25

請求の範囲

- 1 透明な封管内に一对のキセノンガス媒体を封入した、間隔配置されたタンゲステン電極と、前記電極に接続されたことにより放電したときにそれらの電極にエネルギーを流して、前記キセノンガス媒体内でアークを生じるためのコンデンサを含むコンデンサ放電回路、及び前記ガス媒体をイオン化して前記電極間にアークを始動させるためのトリガー回路を含むアーフラッシュシステムにおいて、前記コンデンサ及び前記電極の間の放電通路において、放電中のピーク電流値を下げるためのインダクタンス、及び前記コンデンサにバイパス接続されたことにより、前記コンデンサにおける実質上すべてのエネルギーを前記電極に伝達するためのバイパスダイオードを備え、前記インダクタンスの値を選択して、電極スパンを実質的に制限するとともに、前記電極

26

の板片上に金属小塊を形成して再生電極を生じるようとしたことを特徴とするアーフラッシュシステム。

- 2 前記インダクタンスが1~10μHの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアーフラッシュシステム。
 3 前記インダクタンスが約3μHであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のアーフラッシュシステム。
 4 前記インダクタンスがピーク電流を4,000~1,000Aまで減少させるものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のアーフラッシュシステム。
 5 前記インダクタンスがピーク電流を約2,000Aまで減少させるものであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のアーフラッシュシステム。
 6 キセノンフラッシュ管と、前記フラッシュ管を付勢すべく放電するよう接続されたコンデンサを含むコンデンサ放電



回路と。

前記コンデンサ及び前記フラッシュ管の間の放電路において、放電路に挿入されたことによりピーク電流を減少させるようにした手段と、

前記フラッシュ管からの光がテスト中のサンプルにより変換された後、その異なつた波長成分を各自測定するための、複数の光検出器と、

前記テスト中のサンプルによって変換されなかつた前記フラッシュ管からの光を、2つの異なる波長において測定するための、少なくとも2個の参照用検出器、及び

前記検出器からの信号に応答して、前記測定用検出器からの値を前記2個の参照用検出器の値に従つて変調することにより、強度変動を標準化するとともに、

スペクトルシフトを生成するための電子信号処理手段

を備えたことを特徴とする色分光分析計。

7 前記測定用検出器によつて測定された光の値のすべてを、前記参照用検出器の1つにより得

られた測定値で割算することにより強度標準化を行ない、さらに

前記測定用検出器により測定された光の値を前記参照用検出器の他方の測定値に対応するルツクアップテーブルの値に従つて変調することにより、スペクトルシフトを補正するようにしたことを特徴とする請求の範囲第6項記載の色分光分析計。

8 前記手段がインダクタンスであることを特徴とする請求の範囲第6項記載の色分光分析計。

9 前記インダクタンスが $1 \sim 10 \mu H$ の値を有することを特徴とする請求の範囲第8項記載の色分光分析計。

10 前記インダクタンスが約 $3 \mu H$ の値を有することを特徴とする請求の範囲第9項記載の色分光分析計。

11 前記インダクタンスがピーク電流を $4,000 \sim 1,000 A$ の値まで減少せるものであることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の色分光分析計。

12 前記インダクタンスがピーク電流を約 $2,000 A$ の値まで減少せるものであることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の色分光分析計。

13 請求の範囲第8項に記載の色分光分析計がさらに前記コンデンサをバイパスすることにより、前記コンデンサから前記インダクタンスを介して前記フラッシュ管に実質上完全なエネルギー伝達を行なわせるように接続したダイオードを含むことを特徴とする色分光分析計。

14 前記検出器のための測定窓が $60 \sim 200$ マイクロ秒の範囲にあり、フラッシュ光の持続時間にはほぼ対応するものであることを特徴とする請求の範囲第13項記載の色分光分析計。

15 前記インダクタンスがピーク電流を $4,000 \sim 1,000 A$ の値に減少せるものであることを特徴とする請求の範囲第14項に記載の色分光分析計。

16 前記測定窓が約 80 マイクロ秒であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の色分光分析計。

17 ピーク電流が $4,000 A$ 以下であり、持続時間が $60 \sim 200$ マイクロ秒の範囲にある電流バルスにより付勢されたキセノンフラッシュ管によりテスト中のサンプルを照射する段階と、

サンプルにより変換された後の照射光を複数の異なる波長における測定値を得るために検出段階と、前記フラッシュ管からの光であつて、前記サンプルによつては変換されなかつたものを測定することにより、少なくとも2つの異なる波長における基準値を得るためにの段階と、前記測定値を前記基準値の1つで割ることにより、強度変動を標準化する段階、並びに前記測定値を前記基準値の他方に対応するルツクアップ値に従つて変調する段階

からなることを特徴とする色分光分析計。

18 前記ピーク電流が約 $2,000 A$ であり、ピーク持続時間が約 80 マイクロ秒であることを特徴とする請求の範囲第17項記載の分析計。

19 前記ルツクアップ値が基準サンプルにおいて取り出されたデータから得られたものであつて、

前記他方の参照用検出器の測定値に関連する検出波長における強度標準化測定値のための平均補正值であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の方法。

明細書

分光分析装置のための
パルス発光安定化システム

発明の背景

この発明は分光分析装置、そして特に高強度のフラッシュ管により発光させるようにした、改良型分光分析システムに関するものである。

キセノンフラッシュ管は種々の異なつた型の装置において、きわめて高い強度の短時間フラッシュ光線を提供すべく用いられる。一般にフラッシュ管はガラス封管に一定の電極を突入させ、この中にキセノンガスを封入したものである。通常、コンデンサの放電により付勢されてアークがこれらの電極間ににおいて発生し、かつ極面に衝突すると、管内で高強度のフラッシュ光が発生する。

一般的な適用において、キセノン管の寿命はスパッタによるアーク電極の浸食により定まるもの

2

である。スパッタはガラス封管に金属膜を生じるとともに、管内に金属粒子を蓄積することとなる。

キセノンフラッシュ管は、たとえばG.P.Bentleyその他のによる米国特許第3458261号において教示されたような技術に従つて分光分析装置のためのパルス光源としても用いられてきた。この分野に高強度短時間パルス照射を用いることは、暗く不明瞭な目的物を測定する場合に高い信号対雑音比を得ることができるとともに、測定中に目的物を加熱して測定誤差を生じる危険がないという利益を有する。

しかしながら色彩の分光分析装置を用いると、管の枯化が進んだ場合、フラッシュ管の寿命が顕著に短くなってしまい、そのため光のスペクトル特性が信頼できなくなり、しかもスペクトル安定性が低下することとなる。すなわち從来のキセノンフラッシュ管分光分析装置において、キセノン管の寿命は約10万回のフラッシュ点灯をさせるのが限度である。これ以上使用すると、フラッシュ

3

光のスペクトル分布が不規則となり、信頼性ある分光分析データが得られなくなる。この寿命は周期的に用いるようなシステムにおいては受容可能であるが、連続的に作動させるシステムにおいては、およそ10日間程度であり、これでは大部分の需要にとつては短か過ぎることになる。

発明の要約

本発明によれば、キセノン管に供給される電流は、從来技術によるものよりも少なくなり、しかも電極管に加えられるパルス当りのエネルギー量をほぼ等しく維持することができる。このような電流の減少はスパッタ効果を少なくし、さらに予期しなかつた効果として從来システムにおいては劣化する一方であつた電極をむしろ生成することが発見された。

新規の電極は、きわめて尖鋭な点を提供すべく形成される。すなわちアークがこの新規の一対の電極の間ににおいて発生する場合、それは明快な点対点通路をたどるものである。これらの電極点は

使用により摩滅し、徐々に円曲化していく。この円曲化が進行すると、従来システムにおいてはアーカ通路は不規則となり、したがつてフラッシュ管の寿命を決定するようなく規則な発光状態となってしまうものである。

本発明に従つて動作させた場合には電極面上にはアーカによる削除部分が形成され、その一方で金属小塊がここに集積され、電極上に新たな点を形成するものである。連続的なフラッシュ発光を生じた場合、アーカは同一点間、すなわち最初に形成された一对の点もしくは管の作動中に集積された金属による新しい2点間ににおいて発生する。アーカ電極については従来発見された種々の表面効果に関する論文が存在するが、本発明の実施において発見されたようなく回転棒円形状の小塊の形成、すなわち電極の削除現象と並行した電極面上への新たな点形成について記述した論文は見当らないようである。

別の予期しなかつた現象は、フラッシュ管のスペクトル分布に関するものである。すなわち本発明

に従つて作動させると、フラッシュのスペクトル分布は従来システムにおいて観察された程度に比して連続したフラッシュ点灯の間で比較的大きい相違を示している。通常そのようなスペクトル分布の変動は望ましいものではなく、したがつて分光分析測定では利用できないフラッシュとなるものである。しかしながら測定された値が多くのスペクトル点において標準化されると（単一の強度標準化点におけるよりも多数の点における標準化）システムは同様な環境における従来のフラッシュシステムにおいて見出された変動よりも少ないスペクトル変動となることが判明した。すなわち本発明に従つて作動させると、実際のスペクトル変動は大きいが、多点標準化処理後の変動は実効的に少ないものとなり、これによつて信頼性あるシステムを提供することができる。

本発明は分光分析装置におけるキセノンフラッシュ管の動作寿命を大きく改善するものであることが確認された。システムは実験室では顕著な電極の劣化や金属膜の被着によるガラス管の壊り、

さらにはスペクトル安定性の低下などを生ずることなく、数百万回のフラッシュ点灯を連続的に行なわせることができた。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に従つてキセノンフラッシュ管を励起するための回路を示す略図、第2図は異なるフラッシュ管励起特性を示す曲線の組を含むグラフ、第3A、3B及び3C図は種々の電極面の条件を示す図、第4図は分光分析計を示す略図、第5A図はキセノンフラッシュ管のスペクトル分布を示すグラフ、第5B図は単一点強度標準化の効果を示すグラフ、第5C図は2点標準化の効果を示すグラフである。

詳細な説明

第1図は本発明に従つたキセノンフラッシュ管(1)を励起すべく用いられる回路構成を示す略図である。フラッシュ管は電極を突入させ、かつキセノンガスを封入したガラス封管(2)からなつている。

電極(4)はアノードとして作用し、電極(3)はカソードとして作用する。フラッシュ管はまた、アノード(4)に接続されて、管壁に向かつて外下方にのびるウイスカ(6)を備えている。封管の外面にはフィルム(5)が被着形成される。これはウイスカ(6)の自由端に対向した部分から始まつて、封管の周りに広がり、カソードに連結された側まで下降している。このウイスカ及び導電性フィルムについてはGoldbergの米国特許第3,758,819号においてより完全に記載されているが、要するにこれらはフラッシュ管内のガス媒体をイオン化してアーカを発生させるために用いられる。

分光分析の目的に適したキセノンフラッシュ管としては、たとえばアメリカ合衆国のサイエンティフィックインスツルメンツより製造販売されているタイプ2CP-nがある。

キセノンフラッシュ管はコンデンサ(10)からのバルス放電により励起される。コンデンサの一方の端板はインダクタンスコイル(11)及びダイオード列(13)の直列結合を介してアノード(4)に接続される。

コンデンサの他方の端子はカソード(3)に接続される。ダイオード(4)のアノードはフラッシュ管のカソード(3)に接続され、ダイオード(4)のカソードはコイル(2)及びダイオード列(4)を介してフラッシュ管のアノードに接続される。

コンデンサ(1)のための充電回路はトランス(7)及び全波ブリッジ整流器(8)を含んでいる。このブリッジの出力は限流抵抗(1)(100Ω)を介してコンデンサ(1)の両端に接続される。

上記回路のパラメータはキセノンフラッシュ管を励起すべく高い電流パルス放電を提供するよう選択され、これにより反射率又は透過率分光分析測定のための妥当な強度のフラッシュを発生させることができる。コンデンサ(1)はなるべくなら $100\mu F$ の容量を有し、約570Vの電位まで充電されるようになつてある。コンデンサは完全に充電されると、ピーク電力が約10万Wのエネルギー、約1.5ジユールを持つことになる。

アーク放電を開始するためのトリガー回路はステップアップトランス(4)を具備している。このト

ランスの放電用二次巻線はフラッシュ管のアノード(4)及びカソード(3)に接続される。又、ステップアップトランスの一次巻線の一端はブリッジ(8)の負端子に接続され、他端はコンデンサ(1)及び抵抗(1)を介して正のブリッジ端子に接続される。スイッチ(4)(好ましくはシリコン制御整流器などの固体スイッチ)はコンデンサ(1)とステップアップトランス(4)の一次巻線との直列回路にわたして接続される。別の適当なトリガー回路はWardの米国特許第3355625号において記載されている。

コンデンサ(1)及び(4)の両方が充電されたとすると、スイッチ(4)が閉じて高強度短時間フラッシュが提供される。すなわちスイッチが閉じるとコンデンサ(1)が放電してトランス(4)の一次巻線を付勢し、これに伴なつて二次巻線には20KV程度の高電圧に向かつて上昇する電位が発生する。ダイオード(4)はこの高電圧が帰還してコンデンサ(1)をさらに放電することがないように逆流阻止をする。フラッシュ管のアノードーカソード回路への印加電圧が5~6KVに達すると、ウイスカ(6)及びフイ

ルム(5)はガス媒体をイオン化して、いわゆる絶縁破壊を生じさせる。これは電極(3)-(4)間にアークを発生させ、これに伴なつて主コンデンサ(1)をインダクタンス(2)、ダイオード(3)、アノード(4)、及びカソード(3)を介して放電せることになる。

従来技術における通常の回路のように、もしコイル(2)が省略されていると、スイッチ(4)が閉じた場合、これは第2図に曲線Aで示す放電特性となる。アーク電極(3)-(4)を通ずるこの電流は約5000A程度まで急激に上昇し、次いで指数関数的にゼロまで減少する。このパルスの主要部の期間は約20~30マイクロ秒である。このパルスは実質的に50マイクロ秒でゼロに達する。

本発明のごとくインダクタンスコイル(2)及びダイオード(4)を付加すると、放電特性は第2図の曲線Bに示す形に変換され、これにより、より低いピーク電流とより長い持続時間とを有するようになる。回路中にコイルを配したことにより、コンデンサ(1)が放電を開始すると、エネルギーはまずこのコイルにおいて吸収される。コイル中のエネ

ルギーは然る後、コンデンサ(1)のバイパス通路であるダイオード(4)を介してフラッシュ管内に放出され消費される。

上述した特別のキセノン管及び他の回路パラメータの場合、好ましいインダクタンスコイルは直径 $3/8$ インチコアに14番ゲージワイヤーを固く40回巻き付けたものである。満足に作動するコイル巻き回数は10~100回である。そしてこれに対応するインダクタンスは $1\mu H$ ~ $10\mu H$ の範囲となる。好ましく採用された40回巻きコイルは約3 μH のインダクタンスを有する。より大きいコイルの場合には層巻線を使用することにより主電流路の抵抗値を減少させ、かつコイルサイズを縮小することができる。

上述した40回巻きインダクタンスコイルを回路に導入すると、ピーク放電電流は5000Aから第2図の曲線Bに示した約2000Aまで減少する。この電流は80秒において実質的にゼロに達する。

分光分析装置の場合、ピーク電流は4,000~1,000 Aの範囲であれば、本発明に従つて望ましい結果を得られることが確認された。これらのパルスは（実質、ゼロ値を基準として）60~200マイクロ秒の持続時間を有する。

第3 A図はキセノン管(1)においてそれぞれアノード及びカソードとして用いられた一対の新しい電極側～側を示すものである。これらの電極はバリウム化合物などの不純物を含む焼結タンクステンを主として形成されている。図において明らかに、これらの電極は尖鋭な点側及び側を提供するように形成されている。アークがフラッシュ管内で発生すると、それは一方の電極の点から他方の電極の点に飛行する。すなわち比較的尖鋭な点を有する新しい電極を用いると、フラッシュ管は一定の長さ及び横方向の位置を有する比較的安定なアークを発生する。

第3 B図は回路中にインダクタンスコイル側を用いない従来型システムにおいて約5,000 Aのピーク電流で作動した後の電極の外形を示している。

図において明らかに、電極側及び側は側端に劣化し、約10万回フラッシュ点灯すると最初の尖鋭な点は図の先端側及び側のごとく鈍化してしまう。このように電極が鈍化するとアークは電極上の種々の位置から不規則に発生することとなり、その結果アークの長さ及び横方向の配置が変動し、さらにフラッシュのスペクトル分布が変動することになる。このように鈍化した電極は不規則な照射光を発生し、したがつて分光分析測定を満足に行なえないようになる。

これに対し、本発明に従つて実際に作動させた場合、予期し得ない効果として発見された電極再生現象は第3 C図に示すような電極面構造の変化を生ずるものである。システムの動作中において、電極側及び側の円錐端面には削除位置が発生する。金属材料の粒子はこの削除位置に集積され、徐々に図の側及び側で示すようご回転精円型小塊を形成する。電極の初期先端点が摩滅し、かつ鈍化され、同時に図の側又は側のような小塊点の1つがアーク発生用の電極点として形成される。1つの

小塊点はアークの発生点であるが、他の領域における小塊は金属材料を吸着し、成長して、場合によつては電極点を形成することになる。このようにして連続フラッシュ点灯におけるアーク発生のための安定な位置を提供する電極の連続的な再生が可能になる。アークは連続的なフラッシュの発生中において特定の制御点から発生するため、そのアーク長さ及び横方向の位置を安定させることができることができる。

第4図はサンプルの色彩を測定すべく可視スペクトルの範囲において拡散反射測定を行なうために用いられる分光分析計を示している。この分光分析計は本発明によるキセノンフラッシュ管側を含んでいる。拡散照射を形成するために、サンプル側は中空球型の積分球側中に配置され、その内表面は硫酸バリウムのような白色拡散膜により覆われている。照射はパルス型キセノンフラッシュ管により提供される。このキセノンフラッシュ管は実質上80マイクロ秒でゼロまで降下する短時間の強力をパルス照射を遂行するものである。サ

ンプルは短時間照射されるため、移動サンプルを測定することが可能であり、典型的には測定中の移動距離を無視することができる（たとえばD. P. Bentley その他の米国特許第3,458,261号参照）。又、高強度短時間幅のパルス照射を行なうこととは周囲光の効果に感応しない高域フィルタ型の電子回路とすることができます。

第4図において光源から光線A, B及びCとして放出される照射光線は球側の拡散反射壁に衝突し、そこからたとえば光線Bについて示すように拡散反射する。これらの拡散反射光の一部はサンプルを照射するが、残りの大部分は球内の別の部分に入射する。このプロセスはすべての光線がサンプル、もしくは球壁に吸収されるまで繰り返される。すなわち、サンプルによつて反射された光は円形開口側を通つて球外に出射される。開口側はサンプル法線に対し小さな角度、たとえば8°で反射された光線を通過せしめるように配置されている。

サンプルから反射した光線はレンズ側によつて

集光されるとともに、スリット網を通して収束される。スリット網の目的はこれ以後の光学系を通過する光線の広がり角を制限することである。スリット網を通過する光線は、レンズ網により視準設定され、分散素子網上に入射する。この分散素子としてはプリズム又は回折格子を用いることができる。第4図は好ましい分散素子として反射型回折格子を用いた例を示している。

回折格子網は入射光線をその成分波長毎に特定の角度で分散させることにより、分光を行なうものである。たとえば波長700nmを有する赤光線は図の光線R及びR'となり、波長400nmを有する紫光線は図の光線V及びV'となつて射出する。レンズ網はこれらの光線を不連続配置した光検出器網の線形配列上に収束させ、赤光線を点R'において、又、紫光線を点Vにおいてそれぞれ結像させる。400~700nm間の全波長は点R'及びV'の間ににおいて収束される。その結果、光検出器アレー50の面内に可視スペクトル像が形成される。

レンズ網、回折格子網及びレンズ網の組合せは、

特表昭58-500726(フ)

これを凹面鏡上に形成した单一の回折格子と置換することができる。この凹面鏡は光線を収束し得るミラーとして作用するものである。したがつてこのような凹型格子の使用は第4図に示した2個のレンズ及び回折格子の組合せと完全に等価なものとなる。又、2個のレンズの一方を凹面鏡と置換することもできる。凹面鏡は置換しようとする凸レンズと同様な結像機能を果たすからである。

光検出器としてはシリコンフォトダイオードを用いることができる。各フォトダイオードは狭帯域のみを測定する。この帯域幅はスリット網の幅及び各フォトダイオードの幅に応じたものである。測定された波長はフォトダイオードのアレー中の位置に応じたものとなる。アレー配列されたフォトダイオードの数は同時に測定される波長の数に等しい。典型的な構成においては、たとえばCIE標準(French International Commission on illumination)に従つて400~700nmの間を20nmの均等間隔で分担するようにした16個の検出器が用いられる。

各検出器の幅及び中心から中心までの間隔は、いくつかの色彩についての測定精度に影響を与えることが知られている。したがつて検出器の幅対検出器の中心間距離の比は0.6~0.9の範囲、そしてなるべくなら約0.8とすることにより最も好ましい結果を得ることができる。

球壁に設けた孔内には一对の参照用光検出器網及び網が配置され、これによつて照射パルスの強度を監視するようになつてゐる。第5A~5C図に関して後に詳述するが、これらの検出器は互いに異なつた波長の強度を監視するものであり、したがつて適当な光パルスを装備している。これらの検出器から引き出された信号は検出器アレー50から引き出された信号を標準化すべく用いられる。

鏡面ポート53として知られた球壁の一部は、球面から反射される(すなわち球面がミラーとして作用し)光線によりサンプルが照射されてその部分が測定されないようにするため、ヒンジ機構50により除去することができる。鏡面ポート53が除去されると、光トラップ網は球壁中のその孔から

出る光が球の外側付近で偏向することを阻止するものである。鏡面ポートの中心はサンプル法線から8°の位置にあり、これによつて鏡面ポートから出る光線は開口網を通つて球外に出る方向において鏡面反射されることとなる。

分光分析の正確な校正を維持するためサンプル反射光線の通路中にはプリズム網が挿入される。このプリズムはサンプルからの光線を第4図の紙面外に出る方向に変更させ、したがつて収束レンズ網を補充損なうものである。しかしその逆にサンプル上の球壁部分から反射された光線が収束レンズ網に導かれ、分析されることになる。球壁面の反射率は日によつて変動せず、安定しているため、この測定は周期的な校正の手段として用いることができる。

第5A図はタンクステン電極を有するキセノンフラッシュ管の照明光源からの光のスペクトル分布を示している。この図から明らかに通り、強度は波長により変動している。光は特定の狭帯域と広帯域の両方の分布を含んでゐるようである。

単純化のため、第5A図には8個の検出器による測定値(a)～(h)のみを示しているが、すでに述べた通り典型的なシステムは16個又はそれ以上の測定を行なうものである。

図

検出器列の1つ(第4図)は第5Bにおいて如で示す波長の光強度を監視すべく配置されている。この測定値は信号処理電子回路列(第4図)により強度の変動を標準化すべく用いられる。これは検出器50から得られた測定値を検出器列から得られた基準測定値で割ることにより得られる。

フラッシュ管の動作を観察した結果、スペクトル変動は強度が変動するだけでなく、スペクトルの一端における光強度がときとして他端における光強度よりも大きくなるというスペクトル動搖効果をも伴なうことが発見された。したがつて、たとえば單一点強度標準化が波長 λ_0 において達成されると、スペクトルの他の点において真の値から逸脱するという現象が起ころ。概略的に第5B図に示す通り、これらの逸脱は影線領域で示すような線 λ_0 及び λ_0 の間の値となり、監視点からの隔た

特表昭58-500726(8)

りが大きくなるに従つて増大する。

スペクトルシフトを補償するためには第5C図において波長 λ_0 で示すような、少なくとも2つの付加的な点においてさらに標準化を行なうことが望ましい。参照用検出器列はこの目的で用いられる。2つの監視点 λ_0 及び λ_0 は図に示す通り、十分分離させるべきである。

スペクトル標準化のためにデータを獲得する好ましい手順は標準白タイル及び強度標準化(検出器列による)後の検出器50及び列の各々についての記録値を用いる。このデータにより、平均値は検出器50から得られた、異なつた測定可能な値の各々に対応する検出器列の各々について判定することができる。これらの平均値はルツクアップテーブルにおいて配列され、スペクトル標準化のために用いられる。未知サンプルにおいて用いれる場合、検出器50により値が測定されると、この測定値に対応する補正係数がルツクアップテーブルから引き出され、検出器50から得られた値を変調するのに用いられる。

上述した2点標準化技術を用いることにより、波長 λ_0 及び λ_0 の標準化点において正確な値が保証され、しかも強度変動の度合はスペクトルの他の点において期待される程度となる。この変動は第5C図において波長 λ_0 及び λ_0 により拡大した形状で示されている。

フラッシュ管回路が本発明に従つて第1図に示す通り改変されると、比較的大きいスペクトルシフトが形成される。第5B図に示す通り、インダクタンスが存在する場合の変動は波長 λ_0 、 λ_0 の間の範囲となるが、本発明によれば比較的大きい最大変動 $\Delta\lambda$ となる線 λ_0 及び λ_0 間まで拡大し、これは照射スペクトルがより不安定で分光分析測定にとって好ましくないもののように考えられる。

しかしながら強度標準化後の変動が本発明による改変に伴なつて比較的大きい場合でも、2点標準化を行なつた後の変動は著しく減少する。第5C図に示す通り、最大の変動は λ_0 から λ_0 の範囲まで減少する。このような予期し得ない効果がなぜ得られるかは不明である。

色分光分析装置は同じ測定を繰り返す能力に従つて常套的に評価される。これらの評価は値1.0を、肉眼で検出し得る限度の色違いとした場合の色違いの値に従つたものである。反復可能性は同一サンプルについての一連の測定にわたるRMS色違い値である。

従来のシステムによる單一点強度標準化は1又は2程度の高い色違い値を伴なうものである。2点標準化を行なう同様の本発明のシステムは、色違い値の範囲が0.17～0.25という小さな値になる。本発明によれば2点標準化後の繰り返し可能性は約0.09～0.15の色違い範囲まで改善される。

信号処理電子回路列はなるべく左ら、サンプル及び保持回路と、各検出器50、 λ_0 及び λ_0 に接続されたアナログ/デジタル変換器と、ルツクアップテーブル用読み取り専用メモリー(ROM)、及び先に述べた標準化計算を行なうようにプログラムされたマイクロプロセッサを具備している。サンプル及び保持回路は60～200マイクロ秒、そして第2図に曲線Bで示した好ましい実施例において

は約 80 マイクロ秒間の光パルス持続時間に対応する測定窓を提供するように制御される。

選択的にハードウェアデジタル論理回路又はアナログ演算システムを用いることもできる。

以上、本発明の好ましい実施例について説明した。しかしながら本発明の範囲内において種々の変形例を採用することが可能であり、それらは添付の請求の範囲においてのみ限定されるものである。

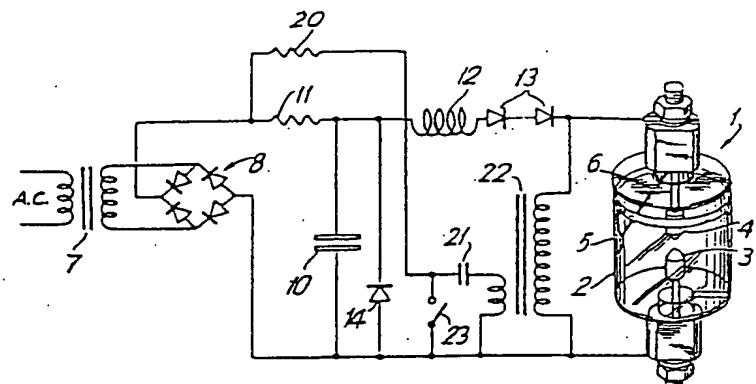


FIG.1

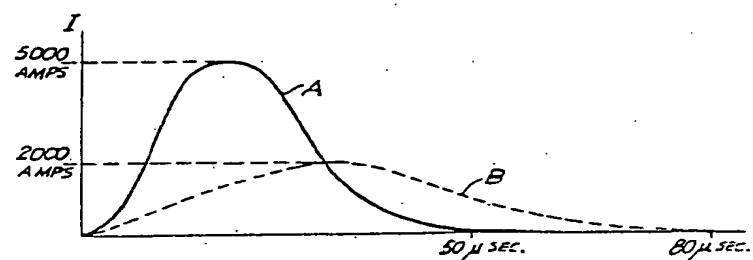


FIG.2

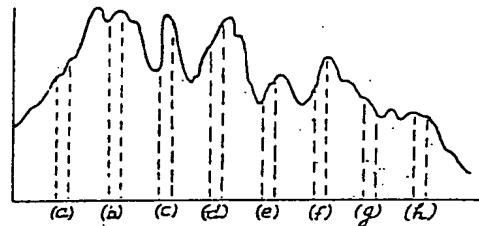
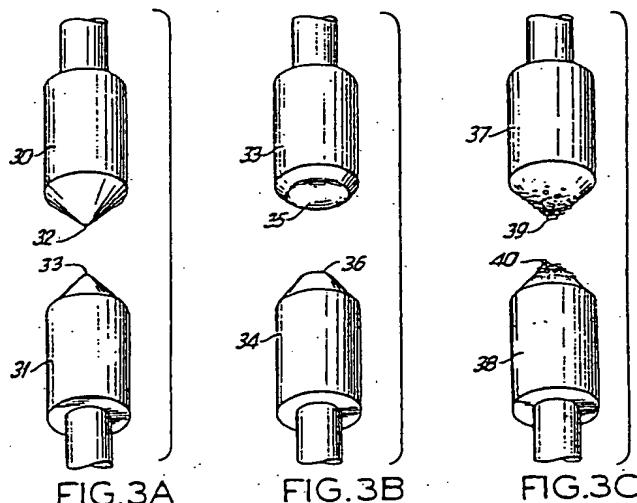


FIG.5A

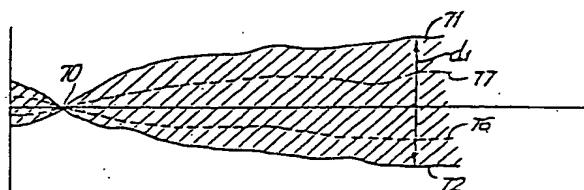


FIG.5B

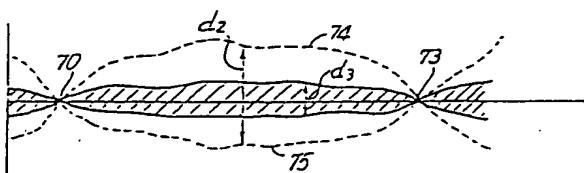


FIG.5C

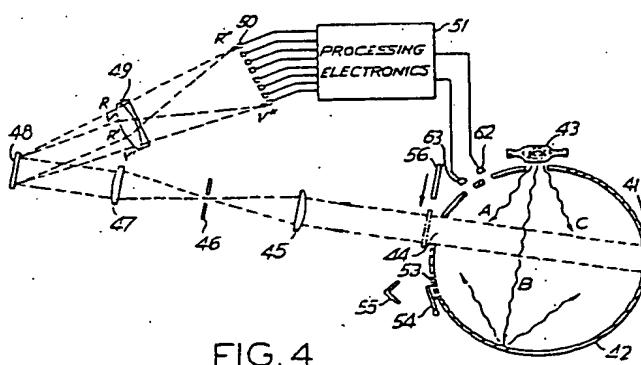


FIG.4

手 繩 捕 正 言 (方 式)

昭和 58 年 3 月 3 日

特許厅長官

- 事件の表示 PCT/US81/00678

2. 発明の名称 分光分析装置のためのパルス発光安定化システム

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名(名称) コルモーゲン テクノロジーズ コーポレイション

4. 代理人 T 604

住所 京都市中京区御幸町通三条上る丸屋町330番地の1

氏名 弁理士(5963) 新 実 健 郎

5. 补正命令の日付 昭和58年1月27日

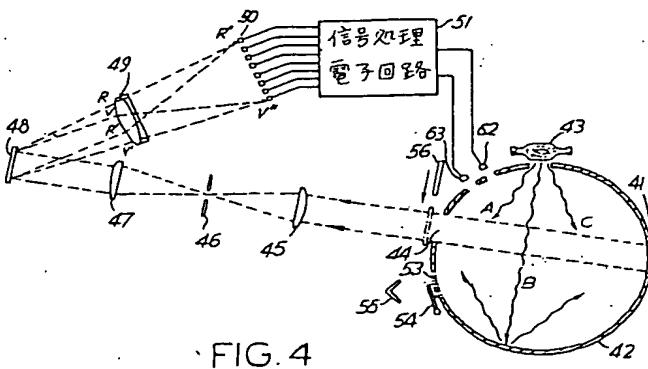
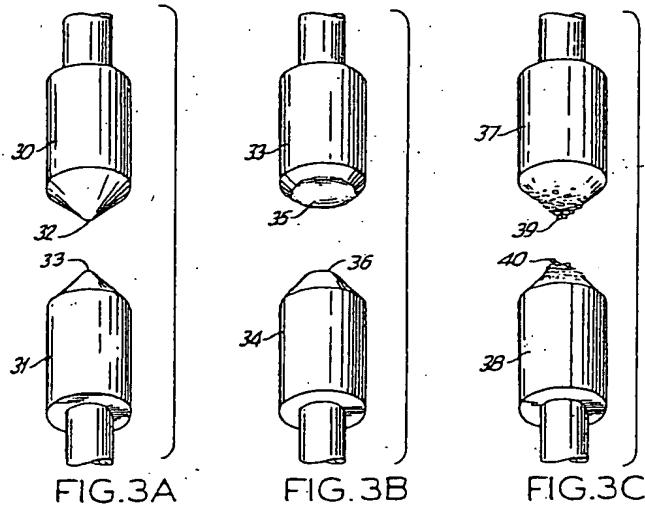
6. 补正により増加する発明の数

7. 补正の対象 特許法第184条の5第1項の規定による書面
特許出願人の欄
特許協力条約に基づく国際出願書類の翻訳文、
【指定国の欄及び出願人の名称の欄、追記欄の
】出願人、【】の欄
委任状および翻訳文
書面の翻訳文、第3A、3B、3C及び第4回

8. 补正の内容

8 换正の内容

別紙の通り



補正の内容

- (1) 特許法第184条の5第1項の規定による書面を別紙の通り補正する。

(2) 特許協力条約に基づく国際出願願書の翻訳文を別紙の通り補正する。

(3) 委任状および翻訳文各1通別添充する。

(4) 図面の翻訳文、第3A、3B、3C及び第4図を別紙の通り補正する。

添附書類の目録

(1) 特許法第184条の5第1項の規定による書面	1通
(2) 特許協力条約に基づく国際出願願書の翻訳文	1通
(3) 委任状および翻訳文	各1通
(4) 図面の翻訳文(第3A、3B、3C及び第4図)	1通

卷附書類の目録

- (1) 特許法第184条の5第1項の規定による書面 1通

(2) 特許協力条約に基づく国際出願頒布の翻訳文 1通

(3) 委任状および翻訳文 各1通

(4) 図面の翻訳文(第3A、3B、3C及び第4図) 1通

國際調査報告

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If second classification symbol applies, indicate all) *		International Application No PCT/US 81/00678	
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC			
INT. CL. 3 C01J 3/42; H05B 41/30		U.S. CL. 315/241R; 356/320	
II. FIELD SEARCHED			
Minimum Documentation Searched *			
Classification System		Classification Symbols	
U.S.		356/313, 319, 320, 411, 425, 435 315/200R, 241R, 241P, 242-244 250/565, 574, 575, 578	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT **			
Category *	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passage(s) **	Relevant to Claim No. **	
A, E	US, A, 4,296,358 Published 20 October 1981, BERNIER	1-5	
A	US, A, 3,532,429 Published 06 October 1970, HUGHES et al	6-19	
A	US, A, 4,030,828 Published 21 June 1977, SONOBE et al	6-19	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art "E" document disclosed but published on or after the International filing date "L" document cited for special reasons other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or sale "P" document published prior to the International filing date but also disclosed in another manner or later date disclosed "T" later document published on or after the International filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the application "W" document of particular relevance			
IV. CERTIFICATION			
Date of the Actual Completion of the International Search *	Date of Mailing of this International Search Report *		
14 DECEMBER 1981	29 DEC 1981		
International Searching Authority *			
Signature of Authorized Officer <i>Eugene R. LaRoche</i> Eugene R. LaRoche			
ISA/US			